

PRODUCTION OF FATTY ACID ESTER

Patent number: JP6313188
Publication date: 1994-11-08
Inventor: KAWAKAMI TAKAHIRO; TATSUMI NOBUHIRO; HIRAO MUNEKI; HASHIBA IKIZOU
Applicant: KAO CORP
Classification:
- **international:** C11C3/10
- **european:**
Application number: JP19930125489 19930428
Priority number(s): JP19930125489 19930428

Report a data error here

Abstract of JP6313188

PURPOSE: To produce a fatty acid ester simply in a high yield without pretreating free fatty acids contained in an oil or fat by reacting a triglyceride with an alcohol in the presence of a solid acid catalyst. **CONSTITUTION:** A fatty acid ester is produced by reacting a triglyceride (e.g. soy bean oil or beef tallow) with an alcohol (e.g. methanol) in the presence of a solid acid catalyst. Examples of the catalyst are a single or composite metal oxide (e.g. SiO₂, Al₂O₃), a metal sulfate (e.g. aluminum sulfate), a synthetic zeolite, and an ion-exchange resin (e.g. a cation-exchange resin). The reaction, which may be of a batch-type or continuous, is pref. conducted by filling a fixed bed reactor with the catalyst and passing the triglyceride and the alcohol through the reactor at a liq. space velocity based on the triglyceride of 0.02-2/hr.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313188

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl.⁵

C 1 1 C 3/10

識別記号

庁内整理番号

2115-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-125489

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 川上 高弘

和歌山県那賀郡岩出町中島35-18

(72)発明者 巽 信博

和歌山県和歌山市小雑賀64

(72)発明者 平尾 宗樹

和歌山県和歌山市弘西674-72

(72)発明者 羽柴 域三

和歌山県和歌山市大谷845-108

(74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 脂肪酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【構成】トリグリセライドとアルコールとを、固体酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする脂肪酸エステルの製造方法。

【効果】本発明によると、トリグリセライド、特に、天然の油脂から脂肪酸エステルを製造する方法において、固体酸触媒を用いることによって、油脂中の遊離脂肪酸を前処理することなく、1段の反応で簡単に、収率良く脂肪酸エステルを製造することができる。また、脂肪酸石鹸の副生がないためグリセリンとの分離が容易となり、高純度な脂肪酸エステルを製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリグリセライドとアルコールとを、固体酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする脂肪酸エステル製造方法。

【請求項2】 トリグリセライドとアルコールとを、触媒を充填した固定床反応器に通液して反応させることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 固定床反応器に通液する際のトリグリセライド基準の液空間速度を0.02～2.0/Hrにすることを特徴とする請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 アルコールが炭素数1～5の低級アルコールである請求項1～3いずれか記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体酸触媒を用いてトリグリセライドとアルコールとから脂肪酸エステルを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】トリグリセライド、特に天然の油脂から脂肪酸エステルを工業的に製造する方法として、種々の方法が知られている。例えば、特開昭56-65097号公報に開示されている方法では、脂肪酸グリセライドをアルカリ触媒の存在下、常圧下、低級アルコールの沸点近傍で、脂肪酸グリセライドに対して2～10倍当量の低級アルコールと0.5～2時間反応させることにより、90～97%の脂肪酸エステルが得られる。

【0003】この方法の問題点としては、アルカリ触媒を使用するために、脂肪酸石鹸が副生する点と、原料の脂肪酸グリセライドに含まれる遊離脂肪酸の除去が必要な点である。脂肪酸石鹸の副生量が多くなると、脂肪酸エステル層とグリセリン層との分離が困難になり、グリセリン層に脂肪酸エステルが混入し、脂肪酸エステルの収率の低下が起こる。又、その後のグリセリン精製工程が複雑になるといった問題も起こる。これを解決するため副生した脂肪酸石鹸をさらに酸分解処理に付する方法が、特開平2-34692号公報に開示されている。

【0004】また、改良された方法としては、反応混合物からの触媒分離を容易にする目的と、生成する脂肪酸エステルの品質を改良する目的でアニオン交換樹脂を使用する方法が、特開昭62-218495号公報に開示されている。この方法によれば、固体触媒の使用により、脂肪酸石鹸の副生を抑えることができる。しかしながら、他の問題点として、原料のトリグリセライドに含まれる遊離脂肪酸が、アニオン交換樹脂とイオン交換して触媒活性を低下させる。その結果、触媒の大量使用や触媒の再活性化が必要になる。あるいは触媒活性の低下を抑えるためには、遊離脂肪酸を予め処理することにより、原料のトリグリセライドから除去しておく必要がある。

【0005】一般に天然の油脂には、多量の遊離脂肪酸

が含有されており、その遊離脂肪酸含有量は、原料の起源及び、その処理方法に依存して様々であり、大抵の場合3重量%を超えている。従って、油脂のエステル交換反応を、アルカリ触媒の存在下、低温/常圧で行う場合は、遊離脂肪酸除去のための前処理工程が必須である。例えば、特開昭61-140544号公報では、酸触媒の存在下、遊離脂肪酸を脂肪酸メチルエステルに変換する前処理工程を開示している。このように、一般的には油脂の前処理工程に酸触媒が用いられ、エステル交換触媒にアルカリ触媒が用いられているため、前処理工程の触媒が残存すると、エステル交換反応のために添加した触媒が中和され、使用量が多くなる等の問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、トリグリセライド、特に天然の油脂から脂肪酸エステルを製造する方法において、遊離脂肪酸をエステル化する前処理工程を不要とし、かつ脂肪酸石鹸の副生を抑えることを課題としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、トリグリセライド、特に天然の油脂から脂肪酸エステルを製造する方法において、固体酸触媒の存在下に、エステル交換反応を行うことにより、遊離脂肪酸のエステル化という前処理工程なしで、収率良く脂肪酸エステルを製造することを見出した。

【0008】即ち、本発明の要旨は、(1)トリグリセライドとアルコールとを、固体酸触媒の存在下で反応させることを特徴とする脂肪酸エステルの製造方法、

(2)トリグリセライドとアルコールとを、触媒を充填した固定床反応器に通液して反応させることを特徴とする前記(1)記載の製造方法、(3)固定床反応器に通液する際のトリグリセライド基準の液空間速度を0.02～2.0/Hrにすることを特徴とする前記(2)記載の製造方法、並びに(4)アルコールが炭素数1～5の低級アルコールである前記(1)～(3)いずれか記載の製造方法に関する。

【0009】以下、本発明について詳細に説明する。トリグリセライドとしては、天然の植物性油脂及び動物性油脂が挙げられる。植物性油脂としては、椰子油、パーム油、パーム核油、大豆油等が挙げられ、動物性油脂としては、牛脂、豚脂、魚油等が挙げられる。アルコールとしては、炭素数1～5の低級アルコールが好適に用いられる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール等が挙げられる。特に、低コストと回収の容易さからメタノールが好ましい。

【0010】本発明において用いられる固体酸触媒としては、単一又は複合金属酸化物、金属硫酸塩、金属磷酸塩、担体上に担持又は固定化した固定化酸、天然鉱物及び層状化合物、固体のヘテロポリ酸、超強酸、合成ゼオライト、イオン交換樹脂等が挙げられる。単一又は複合

金属酸化物としては、例えばニオブ酸、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ 等があげられ、金属硫酸塩としては、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。金属磷酸塩としては、 FePO_4 等が挙げられ、担体上に担持又は固定化した固定化酸としては、硫酸イオン担持 ZrO_2 、 TiO_2 、 $\text{SbF}_5/\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 等が挙げられる。天然鉱物及び層状化合物としては、酸性白土、カオリン、モンモリロナイト等が挙げられ、固体のヘテロポリ酸としては、 $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 、 $\text{M}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{M}: \text{H}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{K}$ 等)等が挙げられる。超強酸としては、フッ素化スルホン樹脂(例えば、デュボン社製のナフィオン)等が挙げられる。合成ゼオライトとしては、触媒化成工業

(株)製のZCP-50等が挙げられる。イオン交換樹脂としては、例えば、三菱化成(株)製のハイポーラスカチオン樹脂RCP-160H、RCP-145HD等のカチオン交換樹脂が挙げられる。これらの中で特に触媒活性が高い、カチオン交換樹脂が好ましい。

【0011】反応形式は、バッチ式及び連続式のいずれでも良く、又、攪拌機を有する槽型反応器及び触媒を充填した固定床反応器のいずれでも良いが、触媒分離を必要としない点から固定床反応器が好ましい。固定床反応器にて連続的に行う場合のトリグリセライド基準の液空間速度(LHSV)は、通常0.02~2.0/Hrであり、好ましくは0.1~1.0/Hrで行うのが良い。LHSVが0.02/Hr未満では、反応器の単位容積当たりの生産性が低く、経済的でない。又、LHSVが2.0/Hrを超えると充分な反応率が得られない。

【0012】固定床反応の反応方式としては、メタノール等のアルコールをガス化させて、気(アルコール)-液(トリグリセライド)-固(触媒)からなる3相の反応として反応させるのが一般的であるが、アルコールを液状のまま接触させる、液(アルコール)-液(トリグリセライド)-固(触媒)反応方式でも良い。反応液の接触のさせ方は、気-液-固系の反応では、気-液並流方式、または、気-液向流方式のいずれの方式で接触させても良い。又、液-液-固系の反応では、両者の混合溶液を上向き、又は下向きに流して接触させる。

【0013】槽型反応器で行う場合の触媒の使用量は、トリグリセライドに対して1~20重量%、好ましくは、3~17重量%、さらに好ましくは5~15重量%である。1重量%未満では、充分な活性が得られず、反応時間が長くなる。又、20重量%を超えると充分な懸濁状態を保持するための攪拌が困難になる。槽型反応器及び固定床反応器の両方に共通した反応条件を以下に示す。反応圧力は、通常、常圧で行なわれるが、加圧又は減圧下に行ってもよい。減圧下では、用いるアルコールの常圧における沸点以下の温度において、アルコールをガス化させる気-液-固系の反応を可能にする。一方、

加圧下では、用いるアルコールの常圧における沸点以上の温度において、アルコールの蒸発を押さえた液-液-固系の反応を可能にする。

【0014】トリグリセライドに対するアルコールのモル比は、化学量論的必要量の1.5~50倍で行うのが良い。好ましくは、1.5~30倍、より好ましくは1.5~10倍で行うのが良い。1.5倍未満では、反応速度が遅くなる。又、50倍を超えると、アルコール回収量が増加し経済的でない。更に、必要に応じて希釈剤を用いてトリグリセライドを希釈しても良い。希釈剤は、キシレン、トルエン、ヘキサン、THF、アセトン、エーテル、脂肪酸エステル等であってこれに限定されるものではない。希釈剤を使用する場合の濃度は、20~200重量%(対トリグリセライド)添加するのが良い。

【0015】反応温度は、通常50~200℃、好ましくは60℃~170℃、さらに好ましくは80~150℃で行う。50℃未満ではエネルギー的に有利であるが、触媒の活性が不充分であり、反応速度が小さいため、所望の反応率を得るための反応器の必要容積が大きくなって経済的でない。又、200℃を超える温度では、副生成物が多くなり、これがグリセリン層に移行するため、グリセリンの精製工程が複雑になる。反応時間は、反応条件(反応形式、触媒量、温度など)によって異なるが、槽型反応器を用いたバッチ反応では、通常2~10時間で行う。又、固定床反応器を用いた連続反応では、トリグリセライドの液空間速度(LHSV)を前記のように0.02~2.0/Hrに設定するのが良い。

【0016】以上のようにして得られる反応液には、目的とする脂肪酸エステル以外に、グリセリン、低級アルコール等が含有されている。固定床反応器を用いた連続反応では、得られた反応液をそのまま、あるいは槽型反応器を用いたバッチ反応では濾過等により触媒を除去した後、静置分離、遠心分離等の常法により、反応液を油層(脂肪酸エステル)とグリセリン層(グリセリン、低級アルコール等)に分離することにより、目的とする脂肪酸エステルを単離することができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりなら限定されるものではない。

【0018】実施例1

攪拌装置付きガラス製2Lオートクレーブに、酸価6の未精製パーム核油400gとメタノール112g(化学量論的必要量の2モル倍)を仕込み、市販のカチオン交換樹脂(三菱化成(株)製、ダイヤイオンRCP-160H)を予めメタノールで充分洗浄した後、減圧乾燥したものを56g加えて攪拌しながら100℃で5時間反応を行った。反応圧力は4.0atmであった。反応終

5

了後、濾過により触媒を除去したのち、グリセリン層と油層を分離した。油層の脂肪酸メチルエステルの生成率は、ガスクロマトグラフィーにより測定した結果、80%であった。脂肪酸石鹸の生成率は、電位差滴定で測定した結果、0.0%であった。

【0019】実施例2

温度測定用に内径4mmの管を軸方向に有する、内径25mm、長さ1000mmの反応管に、実施例1と同じ触媒を使用して、メタノール膨潤状態で200ccを充填した。触媒層の入り口及び出口にそれぞれ1mmφのガラスビーズを充填した。約80℃に加熱した酸価6の未精製パーム核油をLHSV0.5に設定し（毎時100cc）、及びトリグリセライドに対するメタノールの量比を化学量論的必要量の6モル倍（毎時75cc）でメタノールを蒸発器に導入して蒸発させ、反応管入り口で両者を混合して反応管上部より導入した。反応圧力は大気圧で行った。反応管の外部からマントルヒーターにて加熱を行い、触媒層が100℃になるように調整した。得られた反応物を分析した結果、油層中の脂肪酸メチルエステルの生成率は、72%であった。脂肪酸石鹸の生成率は、0.0%であった。

【0020】実施例3

反応温度150℃、トリグリセライド基準のLHSV=1、メタノールのトリグリセライドに対する量比を化学量論的必要量の10モル倍に設定した以外は、実施例2と同様にして酸価6の未精製パーム核油とメタノールの反応を行った。得られた反応物の分析を行った結果、油層中の脂肪酸メチルエステルの生成率は、85%であった。また、脂肪酸石鹸の生成率は、実施例2と同様0.0%であった。

【0021】実施例4

酸価10の未精製椰子油を用いて、反応温度80℃、トリグリセライド基準のLHSV=0.1、メタノールの

6

トリグリセライドに対する量比を化学量論的必要量の50モル倍にした以外は、実施例2と同様にして行った。得られた反応物の分析を行った結果、油層中の脂肪酸メチルエステルの生成率は、76%であった。脂肪酸石鹸の生成率は、0.0%であった。さらに、得られた反応物を油層（脂肪酸エステル）とグリセリン層とに分離して、油層を反応管上部より導入し、上記と同様の条件で再反応させた。その結果、油層中の脂肪酸エステルの生成率は、92%であった。脂肪酸石鹸の生成率は、0.0%であった。

【0022】実施例5

酸処理したモンモリロナイト触媒を1~2mmに粉碎したものを200cc充填して、トリグリセライド基準のLHSV=0.3で行った以外は、実施例3と同様にして行った。得られた反応物の分析を行った結果、油層中の脂肪酸メチルエステルの生成率は、75%であった。脂肪酸石鹸の生成率は、0.0%であった。

【0023】実施例6

トリグリセライドとメタノールの混合液を反応温度100℃、反応圧力4kg/cm²Gにして下向きに流した以外は、実施例4と同様にして行った。反応終了物の油層中の脂肪酸メチルエステルの生成率は、78%であった。脂肪酸石鹸の生成率は、0.0%であった。

【0024】

【発明の効果】本発明によると、トリグリセライド、特に、天然の油脂から脂肪酸エステルを製造する方法において、固体酸触媒を用いることによって、油脂中の遊離脂肪酸を前処理することなく、1段の反応で簡単に、収率良く脂肪酸エステルを製造することができる。また、脂肪酸石鹸の副生がないためグリセリンとの分離が容易となり、高純度な脂肪酸エステルを製造することができる。